

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-127937
(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C01B 33/34
B01D 71/02
B01J 20/18
B01J 20/28

(21)Application number : 03-120001

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY
NIPPON KOKU UCHU KOGYOKAI
TOSOH CORP
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1991

(72)Inventor : SANO YOJI
KAWAMURA MITSUTAKA
MIZUKAMI FUJIO
TAKATANI HARUO
MORI TAKASHI
TOIDA YOSHIHARU
INAOKA WATARU
WATANABE MASAMI
KURIBAYASHI MUNETAKA

(54) ZEOLITE FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply form a zeolite film without using a porous substrate or the like.

CONSTITUTION: An independent zeolite film, consisting of zeolite alone, which is different from ratio of SiO₂ and Al₂O₃ between the one face and the other face is obtained by performing hydrothermal synthesis for a hydrate gel containing Al₂O₃ and SiO₂ and is ≥50 in a molar ratio of H₂O to SiO₂ by using an autoclave under non-agitation at ≥100° C and ≤200° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-127937

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 33/34	G	6750-4G		
B 01 D 71/02		9153-4D		
B 01 J 20/18	Z	7202-4G		
20/28	A	7202-4G		

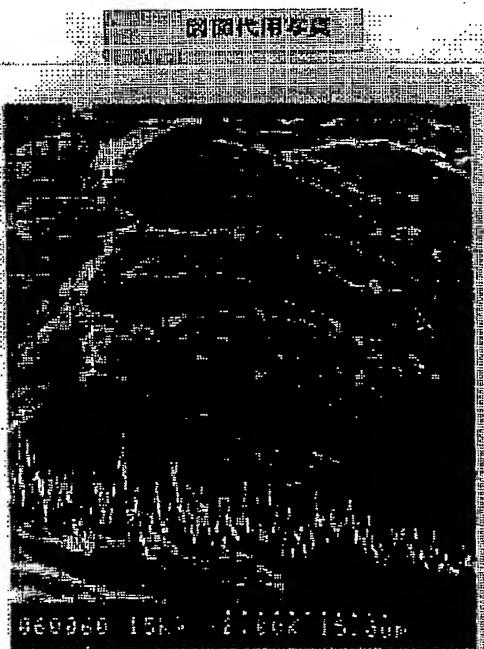
審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-120001	(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日 平成3年(1991)5月24日	(74)上記1名の復代理人 弁理士 絹谷 信雄 (外1名)
特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年11月29日～11月30日 ゼオライト研究会主催の「第6回ゼオライト研究発表会」に文書をもって発表	(71)出願人 391006234 社団法人日本航空宇宙工業会 東京都千代田区有楽町1丁目8番1号 日比谷パークビル518区
	(71)出願人 000003300 東ソ一株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゼオライト膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 多孔質基体等を用いることなくゼオライト膜を簡単に形成することを可能とする。
【構成】 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 のモル比が50以上の水和ゲルを、 オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度 100°C以上、 200°C未満で水熱合成することにより、 一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるゼオライト単独の自立したゼオライト膜を得ることを特徴としている。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なることを特徴とするゼオライト膜。

【請求項2】 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度100°C以上200°C未満で水熱合成するようにしたことを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゼオライト単独の自立したゼオライト膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゼオライトは、結晶性のアルミニノケイ酸塩であり、分子フュルイ機能、吸着及び分離精製機能、イオン交換機能、触媒機能等をもち、広く工業的に利用されており、又、センサや光学材料等としても注目されている機能材料である。

【0003】このゼオライトは、含水アルミニノケイ酸塩であるため、一般に水熱反応により合成することができ、ゼオライトの機能とゼオライト構造との関連及び、反応条件とゼオライト構造、機能との関連を得るために、各所で精力的な研究が実施されている。

【0004】ZSM-5で代表される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いゼオライトは、その触媒特性を中心として、近年特に注目をあつめている。

【0005】そのゼオライトの合成においては、アルミニノケイ酸塩の溶液を攪拌しながら水熱反応させて粒子状のゼオライトを生成しており、反応条件を制御することにより、粒子径や、ゼオライト細孔径等のゼオライトの構造物性制御が実施されている。

【0006】ところで、応用上の機能すなわち上記目的の機能（例えば吸着及び分離精製機能）を向上させるために、ゼオライトを膜として得る試みがある。例えば、数十μ～数百μの粒子状のゼオライト結晶を合成して、並べる（充填する）ことにより、数十μ～数百μの厚みの膜をつくることが提案されている。又、多孔質基体上にゼオライト膜を合成する試みも提案されている（特開昭59-213615号公報、特開昭63-291809号公報、米国特許第4800187号1989年発行等）。

【0007】これらの提案は、ゼオライトの機能の向上を図るだけではなく、新規な機能の発見にもつながるものとして注目を集めている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の提案では、粒子状のゼオライト結晶を合成した後、これらを膜状に並べるため、ゼオライト結晶の合成工程の他に粒子状のゼオライト結晶を並べる工程が必要になり、簡単にはゼオライト膜を得られない。また、多孔質基体

10

2

上にゼオライト膜を合成する場合も、これまでの技術では、基体上に均一なゼオライト膜を合成した例はない。又、アルミナ等の多孔質基体が必要になり、例えば各種アルミナを圧縮成形した後、これを焼成することによって多孔質基体を得なければならず、コストアップとなる。

【0009】そこで、本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、多孔質基体等を用いることなくゼオライト膜を簡単に形成することを可能としたゼオライト膜及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ゼオライトの知見を基に鋭意検討した結果、ゼオライト単独の自立した膜として一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるZSM-5型のゼオライト膜を得ることを見出したのである。

20

【0011】すなわち、本発明のゼオライト膜は、ゼオライト単独の自立した膜であり、自立した膜とは、基体上でのみ膜として存在するのではなく、基体とは独立した形で膜として存在可能なゼオライト単独層よりなる膜を意味する。

【0012】ゼオライト膜は、一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるZSM-5型のゼオライト膜であるが、連続的に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が変化した層よりなる膜であり、その結晶性は、XRD（X線回折）より測定すると、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高い面が結晶化度が高く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低い面は結晶化度が低い。

30

【0013】このゼオライト膜は、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比）が50以上の水和ゲルを用いることにより得られる。

40

【0014】そのゲルの H_2O と SiO_2 とのモル比が50未満の場合は、得られるゼオライトは粒子状となる。また、合成時には、溶液を攪拌するとゼオライトは粒子状となるため、無攪拌下で水熱合成することが必要である。

40

【0015】ゲルの組成や反応条件は、目的とするゼオライト膜の組成により変化するが、公知の技術を用いて定めることができる。例えば、ゲル中に、ゼオライトの固定電荷を補償する対イオンとして、水酸化アルカリ例えば Na_2O を含有させる。また、ゼオライトの結晶化のために、公知の錆型剤として有機アミン（例えばTPA（テトラブロビルアンモニウム））等を含有させる。さらに、水熱合成の温度は、一般に行われている100～200°Cの温度範囲で実施することができる。

50

【0016】したがって、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度100°C

以上 200°C未満で水熱合成することにより、オートクレーブの内筒及び板状物に、オートクレーブ内に板状物を入れた場合にその一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なったゼオライト単独の自立した均一な厚さ約10~100 μm のZSM-5型のゼオライト膜が生成する。このため、多孔質基体等を用いることなく簡単にゼオライト膜を得ることが可能となり、そのゼオライト膜は、新規な機能材料として機能、例えば分子フリイ機能、吸着及び分離精製機能、イオン交換機能、触媒機能向上させると共に、電子、光学分野等の新しい分野への展開を図ることができることになる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0018】 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とコロイダル*

*シリカ（触媒化成 Cataloid SI-30）を含む水溶液に、TPABr (tetrapropylammonium bromide)、NaOH を添加し、均一に攪拌して水和ゲルを調製した。

【0019】ゲルの組成は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を、40~100 に変化させ、0.1TPABr-0.05NaOH-0.01Al₂O₃-SiO₂-(40~100)H₂Oの組成ものを調製した。

【0020】各ゲル組成物を、表1に示すような条件下でテフロン（DuPont社；商品名）製内筒を有する30及び50mlのステンレス製オートクレーブを用いて水熱反応により結晶化させ、ZSM-5を得た。

【0021】

【表1】

Run. No.	合 成 条 件			生成物	
	H ₂ O/SiO ₂	温 度 (°C)	時 間 (hr)	攪拌	
1	40	170	48	なし	粒子
2	60	170	48	なし	膜+粒子
3	70	170	48	なし	膜+粒子
4	80	100	48	なし	膜+粒子
5	80	150	48	有り	粒子
6	80	170	48	有り	粒子
7	80	170	48	なし	膜
8	80	200	48	なし	粒子
9	100	170	48	なし	膜

【0022】各条件下で、生成物は、粒子単独の状態、粒子と膜の混合状態、及び膜単独の状態と変化している。膜状物質は、容器（内筒）の壁面に付着するよう生成した。ただし、膜は、容器の溶液中に板状物を浸漬した場合、容器の壁面だけでなく、溶液中に浸漬した板状物面にも付着生成した。

【0023】表1より、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が高くなれば、膜状物質は得られやすくなる。Run.1の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が40では、膜状物質は得られない。

【0024】又、Run.5及び6の攪拌下の合成では膜状物質は得られず、膜状物質を得るためにには、無攪拌下での合成が必要である。さらに、温度については、この条件では、200°C未満の条件で膜状物質が得られている。

【0025】膜状物質は、内筒の壁面（や溶液中に浸漬した板状物等の接液面）に付着しているが、容易に膜状物質のみを取り出すことが可能である。

【0026】Run.7で得られた膜を取り出し、これを水

洗、乾燥してXRD（X線回折）により構造解析を行った結果を図1に示す。図1のAは容器の壁面側の構造を示すと共に、Bは溶液側に向いた面の構造を示す。図1より明らかなように、いずれの面も、ZSM-5型の構造を示すが、壁面側の方が、結晶化度が高いことがわかる。尚、図2はRun.7で得られた膜を示し、その膜は、取り出す際に2つに割れてしまった。

【0027】さらに、EDX（X線分析）によりSi/Al組成を求めた。その結果、壁面側は殆どSiO₂層であり、一方溶液側はSiO₂/Al₂O₃比が約40であった。又、この膜の断面は図3に示したようになり、その断面のAl線分析を行ったところ、壁面側（図では向かって右側）から溶液面側にかけて、Alピークが増大する結果が得られ、壁面側より溶液面側に向かうにつれて、Al₂O₃が増大し、SiO₂/Al₂O₃比が連続的に低下することが示唆された。

【0028】尚、Run.1のゼオライト粒子は、結晶の発

5

達したZSM-5構造であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は、約100であり、水和ゲル組成と同一のものが得られた。

【0029】したがって、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて、無攪拌及び100°C以上200°C未満の温度条件下で水熱合成することにより、一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なったゼオライト単独の自立した均一なZSM-5型のゼオライト膜を得られることになる。

【0030】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が*

6

* 50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度100°C以上200°C未満で水熱合成するようにしたので、多孔質基体等を用いることなく簡単にゼオライト単独の自立したゼオライト膜を得ることができるという優れた効果を發揮する。

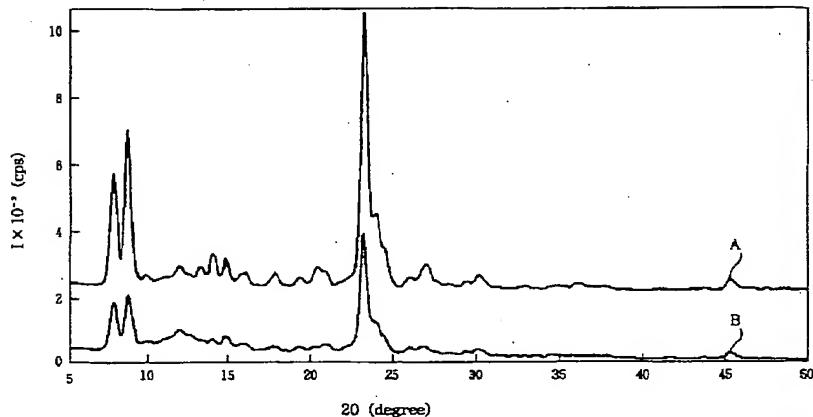
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るゼオライト膜の一例をXRDにより構造解析した図である。

【図2】本発明に係るゼオライト膜の一例を示した図である。

【図3】本発明に係るゼオライト膜の一例の粒子構造をSEM(走査電子顕微鏡)で示した図である。

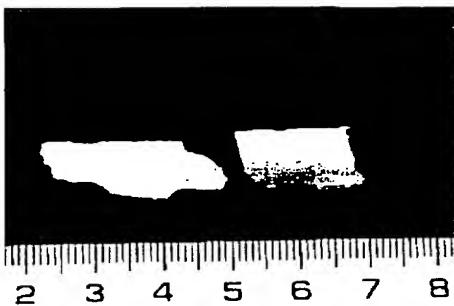
【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成3年5月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

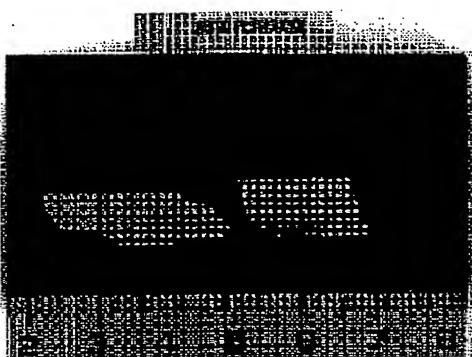
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

*



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

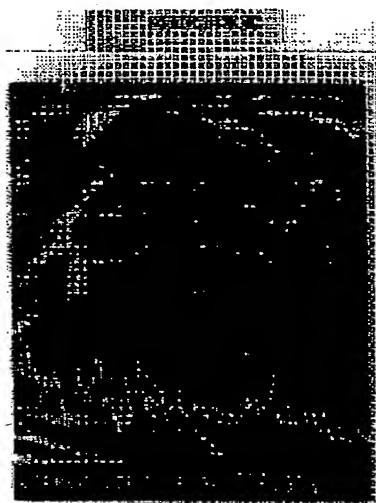
【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

*



【手続補正書】

【提出日】平成5年6月1日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明に係るゼオライト膜の一例をXRDにより構造解析した図である。

【図2】本発明に係るゼオライト膜の一例の薄膜を示した写真である。

【図3】本発明に係るゼオライト膜の一例の粒子構造をSEM(走査電子顕微鏡)で示した写真である。

※

フロントページの続き

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(74)上記3名の代理人 弁理士 絹谷 信雄

(72)発明者 佐野 庸治
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内(72)発明者 河村 光隆
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内(72)発明者 水上 富士夫
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内

(72)発明者 高谷 晴生

茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院化学技術研究所内

(72)発明者 毛利 隆

山口県新南陽市土井2丁目15番4-404号

(72)発明者 戸井田 良晴

山口県新南陽市富田3075

(72)発明者 稲岡 亘

山口県新南陽市政所4丁目6番1号306

(72)発明者 渡辺 正実

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
播磨重工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 栗林 宗孝

東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 石
川島播磨重工業株式会社本社別館内

REST AVAILABLE COPY